

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC658 U.S. PTO
09/549918



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 4 月 2 2 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 1 1 5 1 0 1 号

出 願 人
Applicant (s):

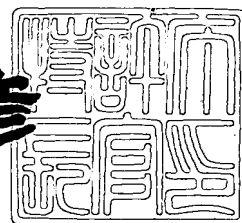
松下電器産業株式会社

#3
RG.
7-26-00

2 0 0 0 年 3 月 3 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 2 2 9 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033710031

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/58

【発明の名称】 水素精製装置

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 田口 清

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 富澤 猛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 鶴飼 邦弘

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 庄野 敏之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区今福西 6 丁目 2 番 6 1 号 松下精工
株式会社内

 【氏名】 北河 浩一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9301762

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素精製装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも水素ガス、一酸化炭素および水蒸気を含む改質ガス供給部、および前記改質ガス供給部の下流側に位置する一酸化炭素変成触媒体を具備した反応室を備える水素精製装置であって、
前記一酸化炭素変成触媒体が、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の少なくとも1種の金属酸化物および／または複合金属酸化物からなる担体にPtを担持させてなることを特徴とする水素精製装置。

【請求項 2】 前記金属酸化物および／または複合金属酸化物が、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Cr、Fe、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Ba、およびランタノイドよりなる群から選択される少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の水素精製装置。

【請求項 3】 前記金属酸化物および／または複合金属酸化物が、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、チタニアおよびゼオライトよりなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項 2 記載の水素精製装置。

【請求項 4】 前記複合金属酸化物がCeを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水素精製装置。

【請求項 5】 前記金属酸化物が酸化セリウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水素精製装置。

【請求項 6】 前記複合金属酸化物がZrを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水素精製装置。

【請求項 7】 前記一酸化炭素変成触媒体が、Ptのほかに、Ptの0.1～0.5重量%に相当する量のPd、Rh、またはRuを担持してなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の水素精製装置。

【請求項 8】 前記担体が耐熱性無機金属材料からなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の水素精製装置。

【請求項 9】 前記一酸化炭素変成触媒体の温度が $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ に制御

されていることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の水素精製装置。

【請求項 10】 前記一酸化炭素変成触媒体において、上流部の温度が下流部の温度より高く制御されていることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の水素精製装置。

【請求項 11】 供給される前記改質ガスが 24～50 体積%の水蒸気を含む有することを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の水素精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素を主成分とし、CO を含有する改質ガスを精製し、高純度の水素ガスを提供する水素精製装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池などの水素源として、炭化水素もしくはアルコール、エーテルなどの改質によって得られる改質ガスを用いるが、100℃以下の低温で動作する固体高分子型燃料電池の場合には、電極に用いる Pt 触媒が改質ガスに含まれる CO によって被毒される恐れがある。Pt 触媒の被毒が起こると水素の反応が阻害され、燃料電池の発電効率が著しく低下するため、CO を 100 ppm 以下、好ましくは 10 ppm 以下に除去する必要がある。

通常、CO を除去するためには、CO 変成触媒体を設置した CO 変成部で CO と水蒸気をシフト反応させ、二酸化炭素と水素に転換し、数千 ppm～1% 程度の濃度まで CO 濃度を低減させる。その後、微量の空気を加え、CO 選択酸化触媒体によって燃料電池に悪影響をおよぼさない数 ppm レベルまで CO を除去する。

ここで、十分に CO を除去するためには、CO 濃度の 1～3 倍程度の酸素を加える必要があるが、このとき水素も酸素量に対応して消費される。そして、CO 濃度が高い場合には加えるべき酸素量も増加し、消費される水素が増大するため、装置全体の効率が大きく低下するのである。そこで、CO 変成部において CO を十分に低減させることが必要になるのである。

【0003】

従来から、CO変成触媒には、低温用CO変成触媒として150～300℃で使用可能な銅-亜鉛系触媒、銅-クロム系触媒などが用いられ、高温用CO変成触媒として300℃以上で機能する鉄-クロム系触媒などが用いられている。これらのCO変成触媒は、化学プラントや燃料電池用水素発生器などの用途に応じて、低温用CO変成触媒のみで使用したり、高温用CO変成触媒と低温用CO変成触媒を組み合わせて使用されていた。

上記の銅系の低温用CO変成触媒を中心に用いた場合、非常に高い触媒活性が得られるが、使用前に還元処理を施して活性化させる必要がある。そして、活性化処理中に発熱するため、触媒が耐熱温度以上にならないように、例えば還元ガスの供給量を調節しながら、長時間かけて処理する必要があった。

【0004】

また、一度活性化させたCO変成触媒は、装置の停止時などに酸素が混入した場合に再酸化されて劣化する可能性があるため、酸化を防止するなどの対策が必要であった。

さらに、低温用CO変成触媒は耐熱性が低く、装置の始動時に触媒を急激に加熱することができないため、徐々に温度を上昇させるなどの対策が必要であった。

一方、高温用CO変成触媒のみを用いた場合には、耐熱性が高く温度が多少上昇しすぎても問題はないため、始動時の加熱などが容易になる。

しかし、CO変成反応が温度に依存する平衡反応であり、高温でしか機能しない高温用CO変成触媒を用いた場合は、CO濃度を1%以下にすることが困難であった。そのため、後に接続するCO浄化部での浄化効率が低下するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来の技術においては、水素発生装置における変成部の起動に時間を要したり、取り扱いが煩雑なため、頻繁に起動停止を繰り返す用途には、充分には適用できないという問題があった。

そこで、本発明の目的は、前記問題点を解消するため、水素発生装置におけるCO変成触媒の活性化処理を容易にし、運転の起動停止を繰り返した場合の酸素混入による影響を低減させて長期間にわたって安定に動作する水素精製装置（いわゆる変成部に相当する。）を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するために、少なくとも水素ガス、一酸化炭素および水蒸気を含む改質ガスの供給部、および前記改質ガス供給部の下流側に位置する一酸化炭素変成触媒体を具備した反応室を備える水素精製装置において、前記一酸化炭素変成触媒体を、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の少なくとも1種の金属酸化物および／または複合金属酸化物からなる担体にPtを担持させて構成する。

前記金属酸化物および／または複合金属酸化物は、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Cr、Fe、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Baおよびランタノイドよりなる群から選択される少なくとも1種の酸化物であるのが好ましい。さらに具体的には、例えばアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、チタニアおよびゼオライトなどがあげられる。

【0007】

また、前記金属酸化物は酸化セリウムを含むのが好ましく、前記複合金属酸化物はCeおよび／またはZrを含むのが好ましい。

また、前記一酸化炭素変成触媒体が、Ptのほかに、Ptの0.1～0.5重量%に相当する量のPd、Rh、またはRuを担持してなるのが好ましい。

前記担体は耐熱性無機金属材料から構成されるのが好ましい。

また、本発明の水素生成装置は、前記一酸化炭素変成触媒体の温度を $150\sim 450^\circ\text{C}$ に制御して運転するのが好ましく、前記一酸化炭素変成触媒体の上流部の温度を下流部の温度より高く制御して運転するのが好ましい。

また、前記改質ガスが24～50体積%の水蒸気を含有するのが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下の実施の形態に代表させ、図面を参照しながら本発明を説明する。

【0009】

実施の形態 1

図1は、本発明の実施の形態1に係る水素精製装置を含む水素発生装置の構成を示す概略縦断面図である。図1において、原料ガス供給部1は燃料と水蒸気からなる原料ガスを供給するものであり、熱交換フィン2、改質触媒体3、加熱用バーナー4、排気口5、一酸化炭素(CO)変成触媒体6、熱電対7、温度制御装置8、冷却器9、空気供給部10、CO浄化触媒体11、および改質ガス出口11を備えている。また、反応器を一定温度に保つために、必要箇所の外周をセラミックウールからなる断熱材で覆ってある(図示せず。)

【0010】

ここで、CO変成触媒体6には、図2に示すペレット状のアルミナ製担体にPt塩を含浸させたものを用いた。また、改質触媒体3には一般的に用いられるNi系触媒、CO浄化触媒体11にはPt系触媒をそれぞれ用いた。

なお、図1中には、本発明の水素精製装置の基本的な機構を説明するために、改質触媒体3とCO浄化触媒体11も示してある。

【0011】

つぎに本実施の形態の動作と特性について説明する。水素精製装置に供給する改質ガスを発生させるために用いる燃料としては、天然ガス、メタノール、ガソリンなどがあり、改質方法も水蒸気を加える水蒸気改質、空気を加えておこなう部分改質などがあるが、ここでは天然ガスを水蒸気改質して改質ガスを得る場合について述べる。

天然ガスに水蒸気を混合し、原料ガス供給部1から供給し、熱交換フィン2で熱交換した経路を通過させて予熱した後、改質触媒体3に接触させる。改質触媒体3は加熱用バーナーで500～800℃に加熱されており、原料ガスはほぼ100%の転換率で水素とCOおよび二酸化炭素に転換される。

【0012】

改質ガスの組成は改質触媒体の温度によって多少変化するが、水蒸気を除いた平均的な値として、水素が約80%、二酸化炭素、一酸化炭素がそれぞれ約10

%含まれる。この改質ガスはCO変成触媒体6に供給され、COと水蒸気が反応する。改質触媒体は500～800℃程度であるのに対し、CO変成触媒体は150～450℃程度で機能するため、熱電対7でCO変成触媒体6上流部の温度を検出して、フィードバック機構を備えた温度制御装置8で冷却器9に付属した冷却ファンの出力を制御し、CO変成触媒体6の温度が最適となるように改質ガス温度を調節する。

CO変成触媒体6通過後のCO濃度は約0.5%程度となり、CO濃度の3倍程度に相当する酸素を含む量の空気を混合した後、CO浄化触媒体11に供給する。CO浄化触媒体11でCOが10ppm以下まで除去され、改質ガス出口12より燃料電池に供給される。

【0013】

つぎに、本実施の形態に係る水素精製装置を含む水素発生装置の動作原理について説明する。ここでは、本発明の最大の特徴であるCO変成触媒体について詳述する。

CO変成反応は、温度に依存する平衡反応であり、低温で反応させるほどCO濃度を低減させることができる。一方、低温になると触媒上での反応速度が低下し、CO濃度が極小値をとる温度が存在する。

通常、CO変成触媒として用いられる銅-亜鉛触媒、銅-クロム触媒などの銅系の変成触媒は、150～250℃程度でCO変成反応を行うことができ、条件によってはCO濃度を数百～数千ppm程度にまで低減させることができる。

しかし、銅系の触媒は、反応器に充填した後、水素や改質ガスなどの還元ガスを流通させて活性化させる必要があり、銅系触媒の耐熱性は300℃前後と低い。したがって、活性化時の反応熱で耐熱温度を超えないように、還元ガスを不活性ガスなどで希釈して供給するか、または少流量で徐々に反応させる必要があり、長時間を要する。

【0014】

また、装置の起動時にも、過昇温によって耐熱温度を超えないようにゆっくりと長時間かけて加熱する必要があり、頻繁に起動停止を繰り返すような用途には問題点が多い。

一方、本発明の水素精製装置ではCO変成触媒体6にPt触媒を用いており、銅系の触媒と比較して高い耐熱性を持つため、装置の起動時に500℃前後の高温になった場合でも大きな劣化はない。また、銅系触媒のように還元ガス中で長時間活性化する必要もない。また、装置を停止させた場合に空気が混入しても、銅系触媒のような触媒劣化はない。

通常、貴金属触媒は銅などの遷移金属を用いた触媒と比較して、様々な反応に対して高い活性をもち、少ない貴金属担持量で十分な活性が得られる。また、貴金属は酸化物の生成熱が小さいため、還元されやすく、還元ガスで活性化した場合の発熱量も小さい。このことから、銅系触媒のように還元ガスを流通させながら長時間かけて活性化させる必要がなく、触媒充填後に改質ガスを数分間流通させるだけで十分な活性が得られる。

【0015】

Pt、Pd、Rh、およびRuなどの貴金属触媒は、いずれもCO変成反応を行うことができるが、活性が高いために反応の選択性が比較的低く、条件によってはCO変成反応の副反応としてCOまたは二酸化炭素のメタン化反応も進行する。

メタン化反応が進行すると、水素が消費されるため、装置全体の効率が低下する。通常、CO変成反応を行う150～450℃の温度領域では、高温になるほどメタン化反応が顕著となり、貴金属の種類によってもメタン生成率は異なる。これは、貴金属の種類によってCOの吸着機構が異なるためであり、メタン化反応が進行しやすいCOの吸着機構をもつPd、RhおよびRuは、比較的低温でメタンを発生させ、CO変成反応を行うことができる温度領域が狭くなる。

これに対して、本発明で用いるPt触媒はメタン化反応を起こしにくく、広い温度範囲でCO変成反応を行うことができる。

【0016】

十分な触媒活性を得るためにはPt粒子を小さくし、多くの活性点を持つことが必要であるが、このためにはBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上ある金属酸化物にPtを担持させるのが好ましい。ここで、BET比表面積とは、粉末に窒素を吸着させておこなう公知の測定法で求められる比表面積のことである。

また、BET比表面積の上限は特に限定はなく、 $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ でも、数百 m^2/g であっても、同様に高い活性が得られる。

Ptを担持する金属酸化物および／または複合金属酸化物は、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Cr、Fe、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Baおよびランタノイドよりなる群から選択される少なくとも1種の酸化物であるのが好ましい。

【0017】

また、上記に含まれないCu、Mn、CoおよびNiなどの金属酸化物を用いた場合には、Cu系のCO変成触媒と同じく、触媒充填後に改質ガスによって還元されて発熱するため、本発明の効果は得られない。

なお、金属酸化物および複合金属酸化物のBET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であった場合には、Ptが充分吸着せずにPtの分散度が低下し、充分な触媒活性が得られない。また、Ptの粒径を小さくするため、Pt担持量を少なくした場合、活性点の数が減少し、充分な活性は得られない。

【0018】

また、これらの金属酸化物および複合金属酸化物としては、特に高い活性が得られるという点から、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、チタニアおよびゼオライトから選択される1種を用いるのが好ましい。

これは、これらの材料が酸、アルカリに対して比較的安定で、酸性またはアルカリ性であるPt塩によって変化しないためである。Pt塩によって金属酸化物などが変化した場合には、Ptが金属酸化物などの内部に埋没して、活性が低下することになる。

【0019】

また、複合金属酸化物にあつては、Ceが複合化されてあるとさらに効果的である。CeはPt触媒上でのメタン化反応を抑制するとともに、CO変成反応に対する低温活性を向上させる効果がある。Ceの添加量が多いほど好ましい。

よって、金属酸化物として、酸化セリウムを主として用いてもよい。

Ceの原料は、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物など、酸化物が得られるものであれば特に限定はない。ただし、Ce添加量が多くなると、調製法によっては金属酸

化物のBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満になることがあり、この場合は高い活性が得られない。

【0020】

また、酸化セリウム単体では耐熱性が比較的低いため、Zrを複合化させることによって、耐熱性が向上する。すなわち、CeおよびZrを含む複合金属酸化物であるのが好ましい。酸化セリウムにZrを複合化させる方法も、特に限定はなく、例えば共沈法、ソルゲル法、アルコキシド法などを用いることができる。また、酸化セリウムにZrを組み込んでも、酸化ジルコニウムにCeを組み込んでもよい。

【0021】

また、Pd、Rh、Ruから選択される1種がPt重量に対して0.1～0.5倍添加されていると、さらに高い活性が得られる。これらの貴金属元素はメタン化反応を促進するため、単独ではCO変成触媒として高い性能を得ることは困難であるが、Ptと複合化させることによって、Pt触媒の性能を向上させることができる。これらの貴金属はPt重量の0.5倍より多く添加すると、添加した貴金属の特性が現れ、メタン化反応が顕著になり好ましく、Pt重量の0.1倍未満であると全く添加の効果は見られなくなる。

【0022】

本発明の水素精製装置は、CO変成触媒体6の温度が $150\sim 450^\circ\text{C}$ に制御されてあると、特に高い性能を発揮する。CO変成反応は低温であるほど平衡的にCO濃度が低下し、 450°C より高温では、十分にCO濃度を低下させることができないとともに、メタン発生量が増加し、水素発生効率が低下する。逆に、反応速度の点から、低温、具体的には 150°C 未満ではCO濃度が高くなってしまう。

【0023】

また、CO変成触媒体6の下流部を冷却するなどして、CO変成触媒体6の上流部よりも下流部の方が低温に制御されてあると、特に高い性能が得られる。CO変成反応は発熱反応であるため、CO変成触媒体6の上流部で発生した反応熱は、改質ガスによって下流部に伝達される。このため、CO変成触媒体6の温度

は下流部の方が高温になりやすく、上流部でCO濃度を十分に低減しても、高温の下流部で再び逆反応によりCO濃度が増加する。したがって、下流部を上流部よりも低温にすることによって、逆反応を抑制できる。

ここで、CO変成触媒体6の上流部の温度および下流部の温度とは、上流側半分と下流側半分の平均温度、もしくは上流、中流、および下流に分割した場合の上流および下流の平均温度のことであり、最上流と最下流部の温度に限定するものではない。また、最上流部のみを冷却するなど、最上流のみが例外的に低温となる場合には、この部分を除いた上流部の平均温度を上流部の温度とみなす。

【0024】

また、改質ガス中に含まれる水蒸気量が24～50体積%であると、特に高い活性が得られる。改質ガス中の水蒸気の含有量は平衡的には多いほど好ましく、具体的には24体積%以上含有されていると、十分にCO濃度が低下する。一方、水蒸気含有量が増加すると流速が増加するため、反応速度的に不利となり、具体的には50体積%を越すとCO濃度を十分に低下させることができなくなる。

改質ガス中に含まれる水蒸気量は、改質部と変成部の中間で水を加えることによって増加させることができるため、供給水の量で調節することができる。

【0025】

ここでは、担体の形状をペレット形状とし、Pt塩を含浸させてCO変成触媒体6を作製したが、あらかじめアルミナ粉末にPtを担持した後にスラリー化させたものを、コーゼライトやムライトなどの耐熱性無機金属材料からなる担体にコーティングしても同様の性能を有する変成触媒体が得られる。

この場合、表面のみにコーティングするため、金属粉末の量を少量にしてもよい。また、担体に熱衝撃に強い材料を用いることによって、起動停止による熱衝撃で触媒の割れや破壊が抑制される。

【0026】

また、担体の形状も、上述のペレット形状のほか、図3に示すハニカム形状であってもかまわない。ハニカム形状にすると単位体積当たりの幾何学的表面積が大きくなり、CO変成触媒体と改質ガスとの接触面積が増加するため、より効率的に反応をおこなうことができる。なお、ペレット形状の場合は、カラムなどに

充填して、そこに改質ガスを通せばよい。

また、ここでは改質触媒体 3 の触媒についても、特に限定はなく、貴金属系触媒やその他の遷移金属系触媒など、燃料を改質することができるものであれば広く用いることができる。燃料および改質方法についても、他の燃料を用いても、空気を加えて燃料の一部を酸化させる部分改質法を用いてもよい。

【0027】

【実施例】

《実施例 1》

表 1 に示す組成の金属酸化物または複合金属酸化物 1～34 を、直径 6 mm、高さ 3 mm のペレット形状に成形した後、白金塩を含浸させて、電気炉中 500℃ で 1 時間焼成することによって試料 1～34 を作製した。あらかじめ測定したこれらの試料の BET 比表面積を表 1 に示す。

つぎに、試料 1～34 を、図 1 に示す水素精製装置の CO 変成触媒体 6 として用い、その触媒能を評価した。

まず、燃料に天然ガスの主成分であるメタンを用い、体積比でメタンの 3 倍の水蒸気を混合して原料ガス供給部 1 から導入した。加熱した改質触媒体 3 通過後の改質ガス組成は水蒸気を除いて、水素 80%、CO 11%、二酸化炭素が 9% であった。また、水蒸気の含有率は改質ガスの露点より求めたところ、25% であった。この改質ガスを CO 変成触媒体 6 に供給し、CO 変成触媒体 6 通過後の CO 濃度をガスクロマトグラフィで測定した。結果を表 1 に示す。

【0028】

【表 1】

試料番号	(複合) 金属酸化物	BET比表面積 (m^2/g)	CO濃度(%)
1	MgO	52	0.30
2	Al ₂ O ₃	121	0.20
3	SiO ₂	84	0.25
4	CaO	32	0.50
5	TiO ₂	93	0.20
6	Cr ₂ O ₃	41	0.30
7	Fe ₂ O ₃	21	0.80
8	ZnO	74	0.40
9	Y ₂ O ₃	42	0.60
10	ZrO ₂	111	0.15
11	NbO ₂	86	0.30
12	MoO ₃	15	0.80
13	SnO ₂	35	0.70
14	BaO	12	0.90
15	La ₂ O ₃	81	0.40
16	Pr ₂ O ₃	75	0.35
17	Nd ₂ O ₃	88	0.45
18	Sm ₂ O ₃	62	0.40
19	Eu ₂ O ₃	55	0.35
20	Gd ₂ O ₃	45	0.55
21	Tb ₂ O ₃	61	0.70
22	Dy ₂ O ₃	79	0.60
23	Ho ₂ O ₃	75	0.40
24	Er ₂ O ₃	82	0.40
25	Tm ₂ O ₃	77	0.50
26	Yb ₂ O ₃	43	0.65
27	Lu ₂ O ₃	34	0.70
28	A型ゼオライト	415	0.20
29	X型ゼオライト	253	0.30
30	Y型ゼオライト	325	0.25
31	モルデナイト	151	0.35
32	ZSM-5	132	0.20
33	β 型ゼオライト	255	0.30
34	シリカアルミナ	212	0.15

【0029】

《実施例 2》

アルミナ粉末と硝酸セリウムを混合して電気炉中 500℃ で 1 時間焼成し、アルミナに Ce を複合化させた。アルミナと Ce の割合を変化させ、表 1 に示す組成を有する試料 35～37 を作製した。

これらの試料を実施例 1 と同様に直径 6 mm、高さ 3 mm のペレット形状に成形した後、白金塩を含浸させて電気炉中 500℃ で 1 時間焼成して試料 35～37 を作製した。

実施例 1 と同様に図 1 に示す水素精製装置に CO 変成触媒体 6 として充填し、改質ガスを供給して、CO 変成触媒体 6 通過後の CO 濃度をガスクロマトグラフィで測定した。結果を表 2 に示す。

【0030】

《実施例 3》

硝酸セリウムの水溶液にアンモニアを添加して沈殿させ、電気炉中 500℃ で 1 時間焼成し、試料 38 である酸化セリウムを作製した。また、硝酸ジルコニルと硝酸セリウムを比率を変えて混合し、アンモニアを添加して沈殿させ、試料 39 と 40 を作製した。

これらの試料を実施例 1 と同様に直径 6 mm、高さ 3 mm のペレット形状に成形した後、白金塩を含浸させて電気炉中 500℃ で 1 時間焼成し、試料 38～40 を作製した。実施例 1 と同様に図 1 に示す水素精製装置に CO 変成触媒体 6 として充填し、改質ガスを供給して、CO 変成触媒体 6 通過後の CO 濃度をガスクロマトグラフィで測定した。結果を表 2 に示す。

この水素精製装置を 2 万時間運転し、再び CO 変成触媒体 6 通過後の CO 濃度を測定したところ、試料 38、39、および 40 を用いた場合の CO 変成触媒体 6 通過後の CO 濃度はそれぞれ 0.19%、0.15%、および 0.15% であった。

【0031】

【表 2】

試料番号	(複合)金属酸化物	BET比表面積 (m^2/g)	CO濃度(%)
35	Al_9CeO_x	115	0.18
36	$\text{Al}_5\text{Ce}_5\text{O}_x$	100	0.17
37	$\text{Al}_3\text{Ce}_7\text{O}_x$	90	0.16
38	CeO_2	80	0.13
39	Ce_9ZrO_x	85	0.14
40	$\text{Ce}_7\text{Zr}_3\text{O}_x$	90	0.15

【0032】

《比較例 1》

表 1 に示した 41～45 の試料をアルミナを電気炉中で加熱することによって作製した。これらの試料を実施例 1 と同様に直径 6 mm、高さ 3 mm のペレット形状に成形した後、白金塩を含浸させて電気炉中 500℃ で 1 時間焼成し、試料 41～45 を作製した。

実施例 1 と同様に図 1 に示す水素精製装置に CO 変成触媒体 6 として充填し、改質ガスを供給して、CO 変成触媒体 6 通過後の CO 濃度をガスクロマトグラフで測定した。結果を表 3 に示す。

【0033】

【表 3】

試料番号	(複合)金属酸化物	BET比表面積 (m^2/g)	CO濃度(%)
41	Al_2O_x	0.9	9.5
42	Al_2O_x	9.5	1.8
43	Al_2O_x	6	5
44	Al_2O_x	0.9	9.5
45	Al_2O_x	8.5	3.0

【0034】

《実施例 4》

実施例 1 で作製した試料 2 のアルミナを直径 6 mm、高さ 3 mm のペレット形状に成型し、このものに白金塩と、白金塩に対して Pd 塩、Rh 塩、Ru 塩を所

定の比率で混合したものを含浸させて、電気炉中 500℃ で 1 時間焼成し、表 2 に示した試料 46～60 を作製した。これら試料 46～60 を図 1 に示す水素精製装置の CO 変成触媒体 6 として用い、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

【0035】

【表 4】

試料番号	添加貴金属	P t 1 g に 対する重量	CO 濃度 (%)	メタン濃度 (%)
46	P d	0. 08	0. 20	0. 01
47	P d	0. 1	0. 17	0. 01
48	P d	0. 3	0. 15	0. 02
49	P d	0. 5	0. 16	0. 04
50	P d	0. 6	0. 50	1. 8
51	R h	0. 08	0. 20	0. 01
52	R h	0. 1	0. 18	0. 01
53	R h	0. 3	0. 17	0. 04
54	R h	0. 5	0. 13	0. 08
55	R h	0. 6	0. 60	3. 01
56	R u	0. 08	0. 20	0. 01
57	R u	0. 1	0. 15	0. 01
58	R u	0. 3	0. 13	0. 04
59	R u	0. 5	0. 16	0. 09
60	R u	0. 6	0. 80	4. 05

【0036】

《実施例 5》

実施例 1 のアルミナペレットに白金を担持した試料 2 を図 1 の水素精製装置に CO 変成触媒体 6 として充填した。毎分 50 リットルと水蒸気毎分 150 リットルを原料ガス供給部 1 より導入し、加熱用バーナー 4 によって改質触媒体 3 の温度が約 800℃ となるように加熱して反応させた。改質触媒体 3 を通過した後の生成ガス組成は水蒸気を除き、ガスクロマトグラフィにて測定したところ、水素約 80%、CO 約 11%、二酸化炭素約 9%、メタン 300 ppm であった。この改質ガスを CO 変成触媒体 6 を通過させると CO 濃度が約 0. 20% となり、さらに 2% の酸素濃度となるように空気供給部 10 より空気を導入し、CO 浄化

触媒体 11 で反応させたところ、CO 濃度は 5 ppm となった。

水素発生装置を一度停止させ、再び起動させた。さらに停止、起動動作を 1200 回繰り返して、改質ガス組成を測定したところ、改質触媒体 3 通過後の CO 濃度は 11 % で変化がなく、CO 変成触媒体 6 を通過させると CO 濃度は 0.22 %、CO 浄化触媒体 11 通過後では、6 ppm であった。

【0037】

《比較例 2》

直径 6 mm、高さ 3 mm のペレット形状の市販銅-亜鉛系 CO 変成触媒を実施例 1 と同じく、図 1 に示す水素精製装置に CO 変成触媒体 6 として充填した。毎分 50 リットルと水蒸気毎分 150 リットルを原料ガス供給部 1 より導入し、加熱用バーナー 4 によって改質触媒体 3 の温度が約 800℃ となるように加熱して反応させた。改質触媒体 3 を通過した後の生成ガス組成は水蒸気を除き、ガスクロマトグラフィにて測定したところ、水素約 80 %、CO 約 11 %、二酸化炭素約 9 %、メタン 300 ppm であった。この改質ガスを CO 変成触媒体 6 を通過させると CO 濃度が約 0.11 % となり、さらに 2 % の酸素濃度となるように空気供給部 10 より空気を導入し、CO 浄化触媒体 11 で反応させたところ、CO 濃度は 1 ppm となった。

水素発生装置を一度停止させ、再び起動させた。さらに停止、起動動作を 1200 回繰り返して、改質ガス組成を測定したところ、改質触媒体 3 通過後の CO 濃度は 11 % で変化がなく、CO 変成触媒体 6 を通過させると CO 濃度は 1.52 %、CO 浄化触媒体 11 通過後では、520 ppm であった。

【0038】

【発明の効果】

以上の実施例と比較例の装置の評価結果を比較すると明らかなように、本発明によれば、CO 変成触媒体の耐熱性が改善され、装置の起動停止を繰り返した場合でも安定に動作する水素精製装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態 1 に係る水素精製装置を含む水素発生装置の構成を示す概

略縦断面図である。

【図 2】

ペレット形状の担体の概略斜視図である。

【図 3】

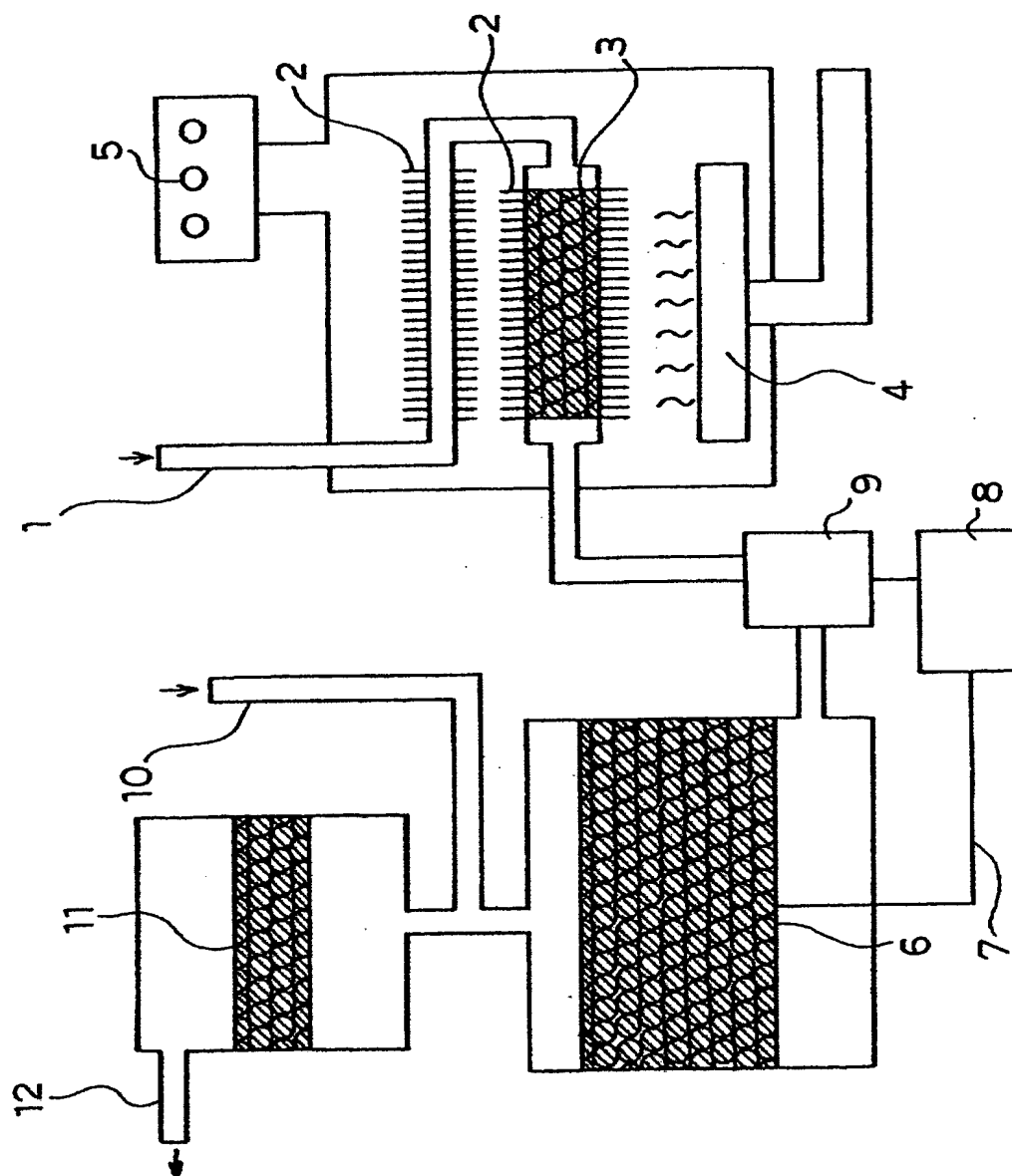
ハニカム形状の担体の概略斜視図である。

【符号の説明】

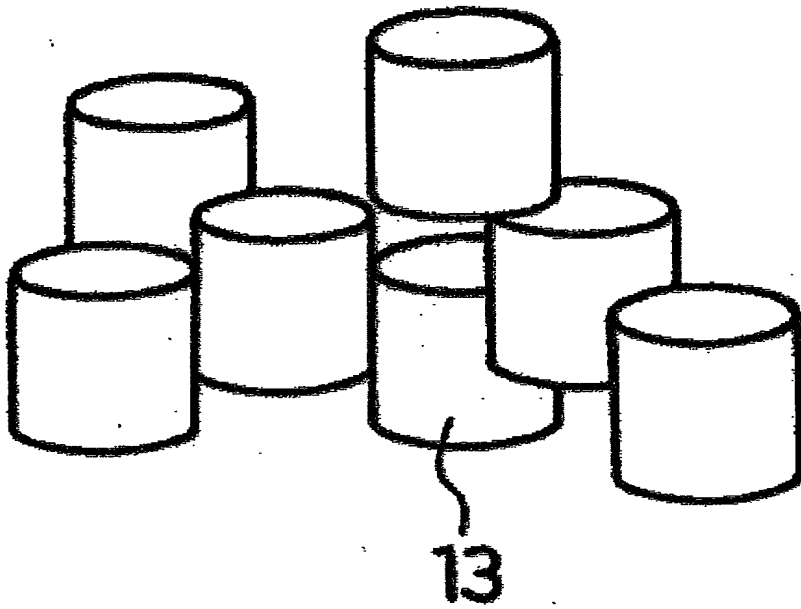
- 1 原料ガス供給部
- 2 熱交換フィン
- 3 改質触媒体
- 4 加熱用バーナー
- 5 排気口
- 6 CO変成触媒体
- 7 熱電対
- 8 温度制御装置
- 9 冷却器
- 10 空気供給部
- 11 CO浄化触媒体
- 12 改質ガス出口
- 13 ペレット形状の担体
- 14 ハニカム形状の担体

【書類名】 図面

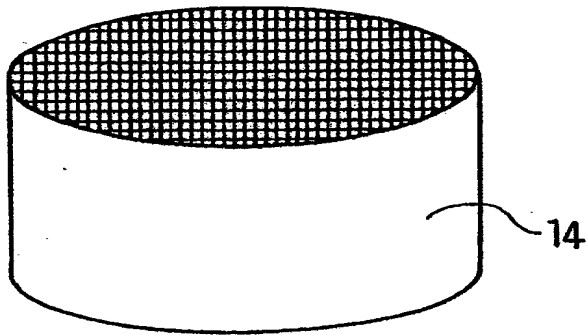
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少なくとも水素ガスとCOと水蒸気を含む改質ガス中のCO濃度をCO変成反応によって低減する水素精製装置において、起動停止を繰り返した場合に長期間にわたって安定に動作させることは困難であった。また、装置の起動を短時間でおこなうことは困難であった

【解決手段】 少なくとも水素ガス、一酸化炭素および水蒸気を含む改質ガスの供給部、および前記改質ガス供給部の下流側に位置する一酸化炭素変成触媒体を具備した反応室を備える水素精製装置であって、前記一酸化炭素変成触媒体が、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の少なくとも1種の金属酸化物および/または複合金属酸化物からなる担体にPtを担持させてなることを特徴とする水素精製装置。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第115101号
受付番号	59900388643
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 4月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 4月22日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社